

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 53-009320

(43)Date of publication of application : 27.01.1978

(51)Int.Cl.

A01N 9/22

A01N 9/14

A01N 9/16

A01N 9/18

C07D207/44

(21)Application number : 51-081476

(71)Applicant : IHARA CHEM IND CO LTD

(22)Date of filing : 10.07.1976

(72)Inventor : MORI KOGORO
INOSAWA TARO
MIZUNO YOSHIBUMI
MATSUI SADAYOSHI

(54) AQUATIC LIFE REPELLENT AND ITS PREPARATION

(57)Abstract:

PURPOSE: Arylmaleimide-type aquatic life repellent having long-term controlling effect, without toxicity against man and beast nor corrosivity against the apparatus, applicable to the ship bottom, marine constructions, and cooling water take-in channels.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

BEST AVAILABLE COPY

公開特許公報

昭53—9320

①Int. Cl.²

識別記号

②日本分類

庁内整理番号

③公開 昭和53年(1978)1月27日

A 01 N 9/22

30 F 371.221

6516—49

A 01 N 9/14

30 F 93

6516—49

A 01 N 9/16

16 E 331

7242—44

A 01 N 9/18

発明の数 2

審査請求 未請求

C 07 D 207/44

(全 12 頁)

④水中生物忌避剤およびその製造法

⑦発明者 水野義文

静岡県庵原郡富士川町中之郷32

②特 願 昭51—81476

38 イハラケミカル工業株式会

②出 願 昭51(1976)7月10日

社静岡寮内

⑦発明者 森小五郎

同

松井貞良

清水市草薙313

清水市北脇88—32

同 猪沢太郎

⑧出願人 イハラケミカル工業株式会社

静岡県庵原郡富士川町岩淵45—

東京都台東区池之端1丁目4番

7

26号

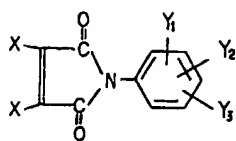
明 細 書

1. 発明の名称

水中生物忌避剤およびその製造法

2. 特許請求の範囲

(1) 一般式

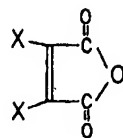


(式中Xは水素原子またはハロゲン原子を示し、Y₁は水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、低級アルコキシ基、ニトロ基、水酸基、アルコキシカルボニル基、カルボキシ基、フェニル基、フェニルアミノ基、アルケニル基、チオシアノ基、スルホン基、アセチルアミノ基またはスルファモイル基を示し、Y₂は水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、低級アルコキシ基、ニトロ基または水酸基を示し、Y₃は水素原子、ハロゲ

ン原子またはジアルキルアミノ基を示す。)

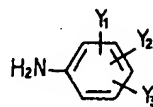
で表わされるN—アリアルマレイミド類を有効成分とする水中生物忌避剤。

(2) 一般式



(式中Xは水素原子またはハロゲン原子を示す。)

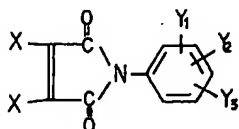
で表わされる無水マレイン酸類と一般式



(式中Y₁は水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、低級アルコキシ基、ニトロ基、水酸基、アルコキシカルボニル基、カルボキシ基、フェニル基、フェニルアミノ基、アルケニル基、チオシアノ基、スルホン基、

アセチルアミノ基またはスルファモイル基を示し、 Y_1 は水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、低級アルコキシ基、ニトロ基または水酸基を示し、 Y_2 は水素原子またはジアルキルアミノ基を示す。)

で表わされる芳香族アミン類とを反応させ、生成するN-アリールマレイミド酸類を単離することなしに、酸触媒の存在下脱水閉環反応させることを特徴とする一般式



(式中X、 Y_1 、 Y_2 および Y_3 は前記と同一の意味を有する。)

で表わされるN-アリールマレイミド類の製造法。

- 3 -

料の空費をひき起こすばかりでなく、船底の清掃のため船舶の運航休止による損失および清掃費用など経済的損失をまねき、水中構造物においては取扱い操作に不便をきたす、さらに復水器冷却用水および熱交換器冷却用水等の取水路においては取水量が減少し、冷却効率が低下するだけでなく、水路壁から脱落して流された生物塊によつて復水器、熱交換器の性能低下をひき起し、経済的に大きな損失をまねくこととなる。

従来このような海水および淡水有害生物の付着繁殖による障害を防止するため、銅酸化物および水銀酸化物の如き重金属化合物、トリブチル錫オキシライドの如き有機錫系化合物、有機塩素または有機硫黄系化合物、フェナルサジンクロライドの如き砒素化合物等を含有せしめた防汚塗料が使用され、また冷却用水等の取水路においては塩素またはホルマリン等を直接水路に添加して水中生物の付着繁殖を防止した。しかしながら、銅酸化物および水銀酸化物の如

3. 発明の詳細な説明

本発明は船舶の船底および漁網、波力発電機等の海中に置かれる設備、ダム、付属設備等の水中構造物、火力発電所の復水器冷却用水および石油化学工業の熱交換器冷却用水等の取水路などに有害な水中生物が付着し生息繁殖することを防止する新規な水中生物忌避剤及び水中生物忌避効果を有する化合物の製造方法を提供するものである。

船舶の船底部、海中に置かれた設備、水中構造物および冷却用水の取水路など常時水と接触する部分には、フジツボ、カキ、ムラサキガイ、ヒドロムシ、セルブラ、コケムシ、ホヤ、フサコケムシ、アオサ、アオノリ、シオミドロ等の貝類および藻類が付着繁殖することは周知のとおりである。

これらの付着生物は流体抵抗の増加、熱伝導度の低下を起し、設備機能を低下させ好ましくない状態を招来する。

たとえば、船舶においては船行速度の減少、燃

- 4 -

き重金属化合物を含有せしめた防汚塗料は、含有する金属酸化物が塗料中のワニス成分と反応しやすいため貯蔵安定性が劣る。また、工業汚水の流入する港湾等の汚染海域では汚染水中の微生物の作用によつて発生する硫化水素によつて変色ならびに変質し、効力を失うなどの不都合が生じている。

また、銅、水銀系無機化合物はフジツボ、ホヤ、腔膜動物、コケムシ等の海中生物に対しては効力を有するが、藻類に対してはほとんど効果を示さない。更にこの防汚塗料の欠点は、アルミニウム、マグネシウム等を主体とする軽金属素材に対して塗布した場合、塗料中の銅、水銀等の金属が素材上に析出し、電気化学的に素材の侵食を促進することである。

トリブチル錫オキシライドの如き有機錫系化合物を含有せしめた防汚塗料は銅、水銀の酸化物を含有せしめた防汚塗料と比較すると効果面に於て不充分であり、高価である。また多量に使用すると塗膜性能を悪くし、かつ取扱いの難悪臭

に悩まされる。

有機塩素または有機硫黄系化合物を含有せしめた防汚塗料は上記いづれの防汚塗料よりも効果はるかに劣り、例えば、コケムシには効果があつてもフジツボには効果がないといつた有害生物に対する効果が選択的でありほとんど実用に供し得ない。

さらに、フェナルサジクロライド（アダムサイト）を含有する防汚塗料が使用されて居るが、フェナルサジクロライドは人体に対し甚だしい粘膜刺激性があり、塗料の製造、塗装作業が容易でない。

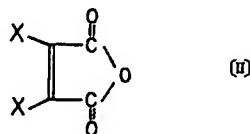
また、塩素またはホルマリン等を冷却用水の取水路に添加すると冷却装置を腐食し、水中生物付着防止効果もすぐれたものではない。

前記いづれの化合物も人体、魚類に対する毒性が強く、使用上においていちぢるしい制限がある。

本発明者らは、上述のごとき従来使用された防汚塗料および薬剤の諸欠点を解決する防汚

- 7 -

（式中Xは水素原子またはハロゲン原子を示し、Y₁は水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、低級アルコキシ基、ニトロ基、水酸基、アルコキシカルボニル基、カルボキシル基、フェニル基、フェニルアミノ基、アルケニル基、チオシアノ基、スルホン基、アセチルアミノ基またはスルフアモイル基を示し、Y₂は水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、低級アルコキシ基、ニトロ基または水酸基を示し、Y₃は水素原子、ハロゲン原子またはジメチルアミノ基を示す。）で表わされるN-アリールマレイミド類を有効成分とする水中生物忌避剤に関するものであり、またこの水中生物忌避効果を有するN-アリールマレイミド類(I)を、一般式



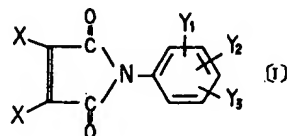
（式中Xは前記と同一の意味を有する。）で表わされる無水マレイン酸類と一般式

- 9 -

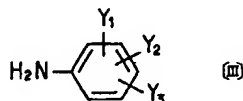
特昭昭53-9320(3)

塗料用薬剤について種々研究を重ねた結果、N-アリールマレイミド類がきわめて低毒性であり、人畜に対する毒作用はほとんど認められず、魚毒もきわめて低く、安全に使用することができ、この化合物を有効成分として配合した防汚塗料は汚染海域に於いても安定した水中生物の付着防止効果を長期間にわたつて示し、またアルミニウム、マグネシウム等を主体とする軽金属素材に対して塗布しても電気化学的に金属素材を侵食することも全くなく、冷却用水等の取水路壁に塗布することによつて冷却装置を腐食する恐れもなく充分に有害な水中生物の付着繁殖を防止することを見出し本発明を完成するに至つた。

すなわち本発明は一般式



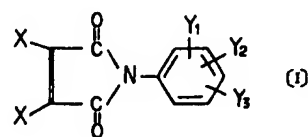
- 8 -



（式中Y₁、Y₂およびY₃は前記と同一の意味を有する。で表わされる芳香族ジアミン類と反応させ、生成するN-アリールマレイミド酸類を単離することなしに酸触媒の存在下、脱水閉環反応させることにより製造する方法に関する。

本発明における水中生物忌避剤の有効成分として使用される一般式(I)で表わされるN-アリールマレイミド類の一例をあげれば第一例の通りである。なお、化合物の番号は後記の実施例において参照される。

第1表






- 10 -

化番 合 物号	N-アリールマレイミド	置 換 基	X	Y ₁	Y ₂	Y ₃	m.p (°C)
1	N-フェニルマレイミド		H	H	H	H	88~90
2	N-(2-クロロフェニル)マレイミド			2-Cl			72~74.5
3	N-(3-クロロフェニル)マレイミド			3-Cl			90~92
4	N-(4-クロロフェニル)マレイミド			4-Cl			109~110
5	N-(3-ブロモフェニル)マレイミド			3-Br			127~130
6	N-(4-ブロモフェニル)マレイミド			4-Br			157~161
7	N-(4-フルオロフェニル)マレイミド			4-F			151~153
8	N-(o-トリル)マレイミド			2-CH ₃			74~76
9	N-(p-トリル)マレイミド			4-CH ₃			164~165
10	N-(4-n-ブチルフェニル)マレイミド			4-C ₄ H ₉			168~170
11	N-(4-デシルフェニル)マレイミド			4-C ₁₀ H ₂₁			67~68
12	N-(3-メトキシフェニル)マレイミド			3-CH ₃ O			62~64
13	N-(4-メトキシフェニル)マレイミド			4-CH ₃ O			135~137
14	N-(3-イソプロポキシフェニル)マレイミド			3-CH ₃ O CH ₃ >CHO			b. p. 179~180
15	N-(2-ニトロフェニル)マレイミド			2-NO ₂			120~122
16	N-(3-ニトロフェニル)マレイミド			3-NO ₂			126~128
17	N-(4-ニトロフェニル)マレイミド			4-NO ₂			164.5~166
18	N-(4-ヒドロキシフェニル)マレイミド			4-OH			187~189

-11-

39	N-(4-メチル-3-ニトロフェニル)マレイミド			3-NO ₂	4-CH ₃		102
40	N-(2-メチル-3-ニトロフェニル)マレイミド				2-CH ₃		167~168
41	N-(2,5-ジメトキシフェニル)マレイミド			2-CH ₃ O	5-CH ₃ O		122
42	N-(4-エトキシ-2-ニトロフェニル)マレイミド			2-NO ₂	4-CH ₃ O		83
43	N-(3-カルボキシ-4-ヒドロキシフェニル)マレイミド			3-COOH	4-OH		214~222
44	N-(4-カルボキシ-5-ヒドロキシフェニル)マレイミド			4-COOH	5-OH		239~243
45	N-(2,4,6-トリクロロフェニル)マレイミド			2-Cl	4-Cl	6-Cl	130~132
46	N-(4-ジメチルアミノ-3,5-ジニトロフェニル)マレイミド			3-NO ₂	5-NO ₂	4-N(CH ₃) ₂	181
47	N-フェニル-2,3-ジクロロマレイミド	Cl	H		H	H	208~210
48	N-フェニル-2,5-ジブロモマレイミド	Br					165
49	N-フェニル-2,5-ジフルオロマレイミド	F					88~90
50	N-(2,3-ジクロロフェニル)-2,3-ジクロロマレイミド	Cl	2-Cl				132
51	N-(3-クロロフェニル)-2,3-ジクロロマレイミド		3-Cl				183
52	N-(4-クロロフェニル)-2,3-ジクロロマレイミド		4-Cl				210~216

-13-

19	N-(2-カルボキシフェニル)マレイミド			2-COOH			147~155
20	N-(o-ピラニル)マレイミド			2- 			139~140
21	N-(p-ピラニル)マレイミド			4- 			139~141
22	N-(アミノフェニル)マレイミド			4-NH ₂ 			130~131
23	N-(3-ピニルフェニル)マレイミド			3-OH=CH ₂			100~102
24	N-(4-ピニルフェニル)マレイミド			4-OH=CH ₂			118~120
25	N-(4-チオシアノフェニル)マレイミド			4-SCN			79~80
26	N-(4-スルホフェニル)マレイミド			4-SO ₃ H			112
27	N-(4-アセチルアミノフェニル)マレイミド			4-NHCOCH ₃			217~218
28	N-(2,3-ジクロロフェニル)マレイミド			2-Cl	3-Cl		97~98.5
29	N-(2,5-ジクロロフェニル)マレイミド				5-Cl		122~123
30	N-(3,4-ジクロロフェニル)マレイミド			3-Cl	4-Cl		171~172
31	N-(3,5-ジクロロフェニル)マレイミド				5-Cl		136~137
32	N-(2-クロロ-4-ニトロフェニル)マレイミド			4-NO ₂	2-Cl		141~142.5
33	N-(4-クロロ-2-ニトロフェニル)マレイミド			2-NO ₂	4-Cl		169
34	N-(4-クロロ-2-ヒドロキシフェニル)マレイミド			2-OH			172~175
35	N-(2,3-キシル)マレイミド			2-OH ₂	3-CH ₃		118~120
36	N-(2,5-キシル)マレイミド				4-CH ₃		106~107
37	N-(2,5-キシル)マレイミド				5-CH ₃		82~83
38	N-(3,5-キシル)マレイミド			3-CH ₃			85~86.5

-12-

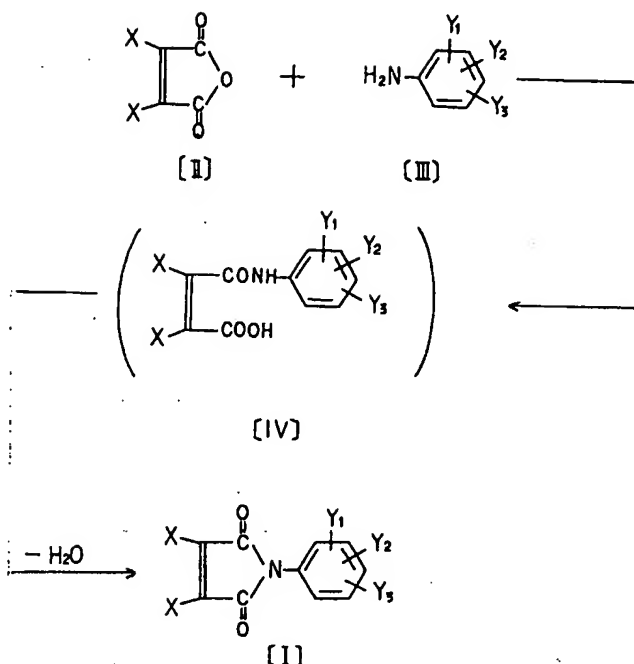
53	N-(4-ロドフェニル)-2,3-ジクロロマレイミド			4-I			251~254
54	N-(4-クロロフェニル)-2,3-ジフルオロマレイミド	F	4-Cl				74~76
55	N-(p-トリル)-2,3-ジブロモマレイミド	Br	4-CH ₃				174
56	N-(4-メトキシフェニル)-2,3-ジクロロマレイミド	Cl	4-CH ₃ O				209~210
57	N-(4-ニトロフェニル)-2,3-ジブロモマレイミド	Br	4-NO ₂				207~208
58	N-(4-エトキシカルボニルフェニル)-2,3-ジクロロマレイミド	Cl	4-COOCH ₂				305
59	N-(2-カルボキシフェニル)-2,3-ジクロロマレイミド		2-COOH				327~329
60	N-(3-カルボキシフェニル)-2,3-ジクロロマレイミド		3-COOH				238~241
61	N-(4-カルボキシフェニル)-2,3-ジクロロマレイミド		4-COOH				305
62	N-(4-チオシアノフェニル)-2,3-ジクロロマレイミド		4-SCN				205~208
63	N-(4-スルホアミルフェニル)-2,3-ジクロロマレイミド		4-SO ₂ NH ₂				300
64	N-(3,4-ジクロロフェニル)-2,3-ジクロロマレイミド		3-Cl	4-Cl			206~208
65	N-(2-クロロ-4-メトキシカルボニルフェニル)-2,3-ジクロロマレイミド		4-COOCH ₂	2-Cl			156~157

-14-

反 応 式 (1)

66	N-(2,5-キシリル) -2,3-ジクロロマレイ ミド	2-CH ₃	5-CH ₃	127~129
67	N-(2-メチル-6-ノ トキシカルボニルフェニル) -2,3-ジクロロマレイミド	6-OOCH ₃	2-CH ₃	121~122

これらの化合物をはじめとし、本発明における水中生物忌避剤の有効成分として使用される一般式(I)で表わされるN-アリールマレイミド類は、下記反応式(1)に示す通り、溶媒中でもしくは溶媒を使用せずに無水マレイン酸類(II)と芳香族アミン類(III)とを20~100℃の温度範囲で0.5~2時間反応させ、生成したN-アリールマレイアミド酸類(IV)を単離することなしに、得られた反応液を酸触媒の存在下に80~200℃の温度範囲で1~10時間反応させ脱水閉環することにより高収率で製造することができる。



(式中X, Y₁, Y₂, および Y₃ は前記と同一の意味を有する。)

-15-

溶媒中で反応を行なう場合には、反応に不活性な溶媒が使用され具体的に述べたたとえばオクタン、デカン、リグロイン、シクロヘキサンの脂肪族炭化水素類、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、ジイソプロピルベンゼン、ソルベントナフサ等の芳香族炭化水素類、クロルベンゼン、ジクロルベンゼン、クロルトルエン、クロルイソプロピルベンゼン等のハロゲン化芳香族炭化水素類、エーテル類、ジエーテル類、アセトニトリル、プロピオニトリル、ベンゾニトリル等のニトリル類、メチルエチルケトン、メチルイソプロピルケトン等のケトン類があげられる。酸触媒としては通常脱水剤と使用されるものであればいかなる酸触媒でもさしつかえないが具体的に述べた塩酸、硫酸、無水硫酸、トリフルオロ酢酸、トリフルオロメタンスルホン酸、リン酸、無水酢酸、塩化チオニル、オキシ塩化リンおよびトルエンスルホン酸等があげられ、原料の無水マレイン酸類に対し0.01~0.3 倍モル

-17-

-16-

使用される。

原料として使用する一般式(II)で表わされる無水マレイン酸としては、たとえば無水マレイン酸、2,3-ジフルオロ無水マレイン酸、2,3-ジクロロ無水マレイン酸および2,3-ジブromo無水マレイン酸等があげられる。また、他方の原料である芳香族アミン類としては、たとえばアニリン、ハロゲン置換アニリン、アルキル置換アニリン、低級アルコキシ置換アニリン、ニトロ置換アニリン、ヒドロキシ置換アニリン、アルコシカルボニル置換アニリン、カルボキシル置換アニリン、フェニル置換アニリン、フェニルアミノ置換アニリン、アルケニル置換アニリン、チオシアノ置換アニリン、スルホン置換アニリン、アセチルアミノ置換アニリン、スルファモイル置換アニリン、ジハロゲン置換アニリン、ジアルキル置換アニリン、ジ(低級アルコキシ)置換アニリン、ハロゲン-ニトロ置換アニリン、ハロゲン-ヒドロキシ置換アニリン、アルキル-ニトロ置換アニリン、アルキル

-18-

—アルコキシカルボニル置換アニリン、ニトロ—低級アルコキシ置換アニリン、カルボキシ—ヒドロキシ置換アニリン、トリハロゲン置換アニリンおよびN, N—ジアルキルアミノ—ジニトロ置換アニリン等があげられ、無水マレイン酸類に対し通常は等モル使用するが、等モル以上使用しても反応にはさしつかえない。

次に、合成例により本発明におけるN—アリアルマレイミド類の製造法を詳細に説明する。

合成例 1

温度計、水分離器を備えた冷却管、滴下ロートおよび攪拌機を備えた500ml四つ口フラスコにキシレン150mlを仕込み、これに無水マレイン酸19.6g(0.2モル)を加えて溶解した。ついで、これにキシレン100mlに4—クロロアニリン25.5g(0.2モル)を溶解した溶液を攪拌下室温で全量滴下した。滴下と同時に発熱するが、滴下終了後60~68℃に保ち攪拌下2時間反応させた。

ついで、硫酸1.0g(0.0097モル)を加え

て加熱し135~138℃に保ち、攪拌下反応により生成する水を共沸除去しつつ4時間反応させた。

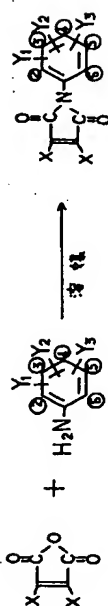
反応終了後、キシレンを留去した後、反応液を500mlの水に注加し析出した結晶をろ過採取し、エタノールで再結晶しN—(4—クロロフェニル)マレイミド(m.p.109~110℃)を36.5g(収率88.1%)得た。

合成例 2 ~ 18

合成例1と同様にして各種無水マレイン酸類と各種芳香族アミン類とを各種溶媒中で反応させた後、脱水閉環反応させ各種のN—アリアルマレイミド類を得た。

結果を第2表に示す。

第 2 表



台 成 例	使用原料			付加反応			脱水閉環反応			反 応 生 成 物		
	無水マレ イン酸類 (g)	芳香族アミン類 (g)	反応溶媒 (ml)	触媒 (g)	反応 温度 (°C)	反応 時間 (hr)	反応 温度 (°C)	反応 時間 (hr)		収量 (g)	収率 (%)	m.p. (°C)
2	X=H (19.6)	Y ₁ =4-NO ₂ Y ₂ =H Y ₃ =H (27.6)	キシレン (300)	硫酸 (1)	65~70	2	137~140	4	X=H, Y ₁ =4-NO ₂ , Y ₂ =H, Y ₃ =H N-(4-ニトロフェニル)マレイミド	37.1	85.0	164.5~166.0
3	X=H (19.6)	Y ₁ =3-OMe Y ₂ =5-OMe Y ₃ =H (32.4)	エチルベ ンゼン (300)	硫酸 (1)	60~65	2	135~137	5	X=H, Y ₁ =3-OMe, Y ₂ =5-OMe, Y ₃ =H N-(3,5-ジメトキシフェニル)マレイミド	43.1	89.2	136~137
4	X=H (19.6)	Y ₁ =4-OH Y ₂ =H Y ₃ =H (21.8)	ジメチル ホルム アミド (300)	トリフ ルオロ 酢酸 (0.5)	50~55	2	98~101	6	X=H, Y ₁ =4-OH, Y ₂ =H, Y ₃ =H N-(4-ヒドロキシフェニル)マレイミド	31.8	84.0	187~189
5	X=H (19.6)	Y ₁ =4-NH ₂ Y ₂ =H Y ₃ =H (36.8)	トルエン (300)	硫酸 (1.0)	55~60	2	50~100	5	X=H, Y ₁ =4-NH ₂ , Y ₂ =H, Y ₃ =H N-(4-アミノフェニル)マレイミド	45.3	85.3	130~131
6	X=H (19.6)	Y ₁ =H Y ₂ =H Y ₃ =H (18.6)	クロロベ ンゼン (300)	塩酸 (2.0)	50~55	2	130~132	6	X=H, Y ₁ =H, Y ₂ =H, Y ₃ =H N-フェニルマレイミド	28.8	83.2	88~90
7	X=H (19.6)	Y ₁ =2-OMe Y ₂ =H Y ₃ =H (21.4)	ベンゾニ トリル (300)	塩化チ ニル (0.5)	60~65	2	190	3	X=H, Y ₁ =2-OMe, Y ₂ =H, Y ₃ =H N-(2-メトキシフェニル)マレイミド	30.3	80.9	74~76

8	X=H (19.6)	$Y_1=3-OH,$ $Y_2=5-OH,$ $Y_3=H$ (24.2)	キシレン (300)	硫 酸 (1.0)	70~75	137~140	3.5	X=H, $Y_1=3-OH,$ $Y_2=5-OH,$ $Y_3=H$ N-(3,5-キシリル)アレイミド	33.2	82.6	85~86.5
9	X=H (19.6)	$Y_1=3-OH=OH,$ $Y_2=H$ (23.8) $Y_3=2-COOH$	()	オキシ塩化 リン (1.0)	35~42	137~140	4	X=H, $Y_1=3-OH=OH,$ $Y_2=H,$ $Y_3=H$ N-(3-ピコルフェニル)アレイミド	31.6	79.5	100~102
10	X=H (19.6)	$Y_1=H$ $Y_2=H$ (23.8) $Y_3=2-COOH$	1,2-ジエ トキシエタン (300)	塩 酸 (2.0)	50~53	123~125	7	X=H, $Y_1=2-COOH,$ $Y_2=H,$ $Y_3=H$ N-(2-カルボキシル)アレイミド	35.0	80.5	147~155
11	X=H (19.6)	$Y_1=4-$ $Y_2=H$ (33.8) $Y_3=H$	ジクロロベン ゼン (300)	無水硫酸 (0.5)	60~65	174~175	3	X=H, $Y_1=4-$ $Y_2=H,$ $Y_3=H$ N-(p-ピコリル)アレイミド	41.7	83.7	139~141
12	X=H (19.6)	$Y_1=2-OH,$ O $Y_2=5-OH,$ O $Y_3=H$ (30.6)	トルエン (300)	塩 酸 (2.0)	54~58	108~110	4	X=H, $Y_1=2-OH,$ O, $Y_2=5-OH,$ O, $Y_3=H$ N-(2,5-ジメチルフェニル)アレイミド	38.2	81.6	122
13	X=O (33.4)	$Y_1=4-O,$ $Y_2=H$ (25.5) $Y_3=H$	ソルベントナ フタ (300)	硫 酸 (1.0)	40~48	130~135	5	X=O, $Y_1=4-O,$ $Y_2=H,$ $Y_3=H$ N-(4-クロロフェニル)2,3-ジクロロアレイ ミド	45.0	81.5	210~216
14	X=P (26.8)	$Y_1=H$ $Y_2=H$ (18.6) $Y_3=H$	キシレン (300)	p-トルエン スルホン酸 (0.5)	50~55	137~140	3	X=P, $Y_1=H,$ $Y_2=H,$ $Y_3=H$ N-フェニル-2,3-ジクロロアレイミド	34.3	82.0	88~90
15	X=O (33.4)	$Y_1=2-OH,$ $Y_2=5-OH,$ $Y_3=H$ (24.2)	()	塩化チオニル (0.5)	60~63	138~140	3.5	X=O, $Y_1=2-OH,$ $Y_2=5-OH,$ $Y_3=H$ N-(2,5-キシリル)-2,3-ジクロロアレイ ミド	46.5	86.0	127~129
16	X=O (33.4)	$Y_1=4-CON$ $Y_2=H$ $Y_3=H$ (30.0)	()	硫 酸 (1.0)	50~56	137~140	3	X=O, $Y_1=4-CON,$ $Y_2=H,$ $Y_3=H$ N-(4-チオベンゾイル)フェニル-2,3-ジクロ ロアレイミド	48.9	81.8	205~208

17	X=O (33.4)	$Y_1=4-COOCH_3,$ $Y_2=H$ $Y_3=H$	メチルエチル ケトン (300)	()	58~62	80	5	X=O, $Y_1=4-COOCH_3,$ $Y_2=H,$ $Y_3=H$ N-(4-エトキシカルボキシル)フェニル-2,3-ジ クロロアレイミド	52.1	83.0	197~200
18	X=Br (25.6)	$Y_1=4-NO_2,$ $Y_2=H$ $Y_3=H$	キシレン (300)	トリフルオロメタ ンスルホン (1.0)	50~55	137~140	4	X=Br, $Y_1=4-NO_2,$ $Y_2=H,$ $Y_3=H$ N-(4-ニトロフェニル)-2,3-ジクロロアレイ ミド	30.0	80.2	207~208

本発明の水中生物忌避剤は、塗料、溶液、乳剤などの形に調製し、使用される。

たとえば前記一般式(I)の化合物の1種または2種以上を塗膜形成剤に配合して防汚塗料を調製し、これを船底、水中構造物および冷却水取入路壁に塗布することによつて水中生物の付着繁殖を防止することができる。この際使用される塗膜形成剤としては、たとえば油ワニス、合成樹脂、人造ゴムなどがある。防汚塗料には所望に応じ、さらに顔料や体質顔料を加えることができる。この場合、一般式(I)の化合物は塗膜形成剤の重量に基づき5~80%、好ましくは10~50%の割合で配合される。

冷却水の取入路における水中生物の付着繁殖を防止する目的では、一般式(I)の化合物を溶液または乳剤の形で取入路の中へ添加してもよい。しかし、長期間防汚効果を持続させるには、塗料の形で適用するのが望ましい。

また、本発明の水中生物忌避剤を漁網に適用する場合には、一般式(I)の化合物を樹脂と共に有機

溶媒に溶解して樹脂溶液とし、この樹脂溶液を漁網に含浸させ、乾燥する。

この樹脂溶液の調製に際しては、一般式(I)の化合物は1~10重量%、好ましくは1~6重量%、樹脂は5~15重量%、好ましくは7~12重量%の濃度で有機溶媒中に溶解される。この範囲内では一般式(I)の化合物の濃度を変えても効果はほとんど変わらない。

樹脂溶液調製に用いられる樹脂としては、たとえば塩化ビニル樹脂、フェノール樹脂、アルキド樹脂、塩化ゴムなどがある。また有機溶媒としては、ベンゼン、トルエン、キシレン、クロロホルム、などが用いられるが、樹脂が溶解しにくい場合にはジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミドまたはジメチルスルホキシドを5~15容積%の範囲で混合することができる。

本発明の水中生物忌避剤で処理しうる漁網の材料には特に制限はない。たとえば綿、麻、絹、羊毛のような天然繊維、ポリ塩化ビニル、ポリビニルアルコール、ポリ塩化ビニリデン、ポリフッ化

-24-

エチレン、ポリアミド、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリステレン、ポリアクリロニトリルのような合成繊維で作られた漁網に適用することができる。

次に塗料の配合例およびかかる配合例による塗料を使用した水中生物に対する防汚試験例をあげ本発明の製造法により製造される一般式(I)で表わされるN-アリアルマレイミド類の卓越した水中生物防汚効果を示す。

塗料の配合例1

化合物(1): N-フェニルマレイミドを下記の割合に配合しボケットミルで充分粉碎し、混和し、防汚塗料を調製した。(% は重量百分率を示す。以下同様)。

合成例1の化合物	20.0 %
弁柄	10.0 %
タルク	15.0 %
硫酸バリウム	20.0 %
ビニル樹脂	5.5 %

-25-

ロジン	5.5 %
トリクレジルホスフェート	2.0 %
メチルイソブチルケトン	11.0 %
キシレン	11.0 %
合計	100.0 %

塗料の配合例2

化合物(2): N-(2-クロロフェニル)マレイミドを下記の割合に配合しボケットミルで充分粉碎し、混和し、防汚塗料とした。

合成例2の化合物	15.0 %
弁柄	18.0 %
タルク	10.0 %
アルミニウムステアレート	0.5 %
グラファイト	0.5 %
ロジン	26.0 %
ボイル油	12.0 %
ソルベントナフサ	18.0 %
合計	100.0 %

実施例1 海中生物防汚浸漬試験

(1) 試験板の調製及び試験方法

ウオツシユプライマーで1回、船底塗料で2回下塗処理した各鋼板(300×100×1mm)に、各防汚塗料を2回づつ刷毛塗りし、木枠にそれぞれはめ込み、浸漬用筏より海中につるし、1.5mの水深のところに維持する。

(2) 試験結果

上記(1)のようにして、海水中に浸漬した塗装板を所定期間ごとに引き上げ、それに付着した生物の付着度を付着面積の全面積に対する百分率として表わし、第3表に示した。なおコントロールはウオツシユプライマーと薬剤無添加の船底塗料のみで処理したものである。

浸漬期間 付着生物 化合物番号	2ヶ月		4ヶ月		6ヶ月		8ヶ月		10ヶ月		12ヶ月	
	貝類	藻類	貝類	藻類	貝類	藻類	貝類	藻類	貝類	藻類	貝類	藻類
1	0	0	0	0	0	5	0	15	0	15	30	0
2	0	0	0	0	0	0	0	10	0	10	20	0
3	0	0	0	0	0	0	0	0	0	6	0	6
4	0	0	0	0	0	2	0	2	10	0	10	25
5	0	0	0	0	0	0	0	0	0	4	0	4
6	0	0	0	0	0	0	0	6	0	6	15	0
7	0	0	0	0	0	0	0	0	0	16	0	6
8	0	0	0	0	0	0	0	4	0	4	15	0
9	0	0	0	0	0	0	0	4	0	4	20	0
10	0	0	0	0	0	0	0	0	0	4	0	4
11	0	0	0	0	0	0	0	0	0	4	0	4
12	0	0	0	0	0	0	0	1	0	1	10	0
13	0	0	0	0	0	0	0	4	0	4	15	0
14	0	0	0	0	0	0	0	4	0	4	15	0
15	0	0	0	0	0	0	0	0	0	8	0	8
16	0	0	0	0	0	0	0	4	0	4	15	0
17	0	0	0	0	0	0	0	0	0	10	0	10
18	0	0	0	0	0	0	0	10	0	10	20	0

-28-

19	0	0	0	0	0	0	2	0	2	8	0	8	20	0	20	35	8	43
20	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	4	0	4	15	6	21	
21	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	4	0	4	15	4	19	
22	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	8	0	8	15	6	21	
23	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	4	0	4	15	4	19	
24	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	1	8	0	8	20	10	30
25	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	4	0	4	8	10	18	
26	0	0	0	0	0	0	4	0	4	10	0	10	30	1	31	50	5	55
27	0	0	0	0	0	0	0	0	0	8	0	8	15	0	15	30	2	32
28	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	4	0	4	10	10	20	
29	0	0	0	0	0	0	0	0	0	6	0	6	20	0	20	25	10	35
30	0	0	0	0	0	0	0	0	0	4	0	4	15	0	15	20	6	26
31	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	4	0	4	10	1	11	
32	0	0	0	0	0	0	1	0	1	8	0	8	15	0	15	25	8	33
33	0	0	0	0	0	0	0	0	0	8	0	8	20	3	23	25	10	35
34	0	0	0	0	0	0	1	0	1	8	0	8	20	0	20	30	10	40
35	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	10	0	10	10	10	10	20
36	0	0	0	0	0	0	0	0	0	4	0	4	20	1	21	30	15	45
37	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	1	15	0	15	20	6	26
38	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	1	6	0	6	10	10	20
39	0	0	0	0	0	0	0	0	0	6	0	6	15	0	15	25	12	37
40	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	8	0	8	20	5	25	
41	0	0	0	0	0	0	0	0	0	4	0	4	8	0	8	20	6	26
42	0	0	0	0	0	0	1	0	1	8	0	8	15	0	15	20	8	28
43	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	6	0	6	10	8	18	

-30-

-29-

44	0	0	0	0	0	0	2	0	2	10	0	10	30	2	32	40	20	60
45	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	8	0	8	15	1	16	
46	0	0	0	0	0	0	0	0	2	8	0	8	20	0	20	40	15	55
47	0	0	0	0	0	0	0	0	0	8	0	8	20	0	20	30	8	58
48	0	0	0	0	0	0	0	0	4	0	4	10	0	10	15	8	23	
49	0	0	0	0	0	0	8	0	0	0	0	4	0	4	20	6	28	
50	0	0	0	0	0	0	0	0	4	0	4	8	0	8	15	10	25	
51	0	0	0	0	0	0	0	0	4	0	4	8	0	8	15	10	25	
52	0	0	0	0	0	0	0	0	6	0	6	15	0	15	20	20	40	
53	0	0	0	0	0	0	0	0	4	0	4	12	0	12	20	10	30	
54	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	1	10	0	10	20	8	28	
55	0	0	0	0	0	0	0	2	0	2	8	0	8	15	0	15	25	
56	0	0	0	0	0	0	0	0	4	0	4	15	0	15	25	10	35	
57	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	1	8	0	8	15	8	23	
58	0	0	0	0	0	0	0	0	8	0	8	15	0	15	30	10	40	
59	0	0	0	0	0	0	0	2	0	2	10	0	10	40	0	40	50	
60	0	0	0	0	0	0	0	0	4	0	4	10	0	10	25	8	33	
61	0	0	0	0	0	0	1	0	1	15	0	15	40	0	40	55	3	
62	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	2	0	2	10	8	18	
63	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	4	0	4	12	8	20	
64	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	8	0	8	20	10	30	
65	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	6	0	6	20	4	24	
66	0	0	0	0	0	0	0	0	4	0	4	15	0	15	25	6	31	
67	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	1	12	0	12	35	4	39	
無処理	20	35	55	30	55	85	55	45	100	65	35	100	80	20	100	80	20	100

-31-

実施例2 漁網の防汚加工(1)

(1) 樹脂溶液の調製

化合物(1): Nフェニルマレイミドを下記の割合に配合し、充分攪拌し、樹脂溶液を調製した。

合成例1の化合物	8%
塩化ゴム	5%
ロジン	2%
トルエン	85%
計	100%

(2) 加工方法

上記(1)で調製された樹脂溶液の中にポリアミド系繊維(東レ株式会社製・商品名アミラン)を材料として作った11筋(3.03mm網目)の漁網を浸漬し、充分に含浸させたのち12時間風乾して防汚加工した。

実施例3 漁網の防汚加工(2)

(1) 樹脂溶液の調製

化合物(3): N-(3クロロフェニル)マレイミドを下記の割合に配合し、充分攪拌し樹脂溶液を

調製した。

合成例3の化合物(3)	5%
ビニル系樹脂	5%
ロジン	5%
キシレン	85%
計	100%

(2) 加工方法

上記(1)で調製された樹脂溶液を使用して実施例1の(2)と同様に防汚加工した。

実施例4 漁網の処理およびその防汚試験

前記した各合成例にしたがい合成したN-アールマレイミド類を夫々用い実施例2と同様にして防汚加工した漁網を使用して防汚試験を行なった。

(1) 試験方法

それぞれ防汚加工した漁網から50×50cmの寸法に試験片を切り取り、これを60×60cmの鉄枠に張設し、浸漬用筏より海中につらし、1.5mの水深のところに維持する。

-32-

-33-

(2) 試験結果

上記(1)のようにして、海水中に浸漬した漁網を所定期間ごとに引き上げ、ノリ、アオサ、クサコケ、ヒドロ、ホヤなどの付着状態および漁網の重量増加率を観察測定した。結果を第4表に示す。

この表中の評価記号は次の意味をもつ。

- 全く付着なし
- ± 点的に付着
- +
- ++ 網全体にわたり少量付着
- +++ 網全体にわたり多量付着
- +++ 全体に多量付着してほとんど水の透過不能

また漁網の重量増加率は、最初の漁網の重量に対する所定時間経過後の漁網重量増加分の割合を百分率で示したものである。これらの重量は海中に浸漬したものを引き上げ1時間水切りをした後に秤量した。

第 4 表

結果 化合物 番号	海藻付着状態						漁網重量増加率(%)					
	1ヶ月	2ヶ月	3ヶ月	4ヶ月	5ヶ月	6ヶ月	1ヶ月	2ヶ月	3ヶ月	4ヶ月	5ヶ月	6ヶ月
1	—	—	—	±	+	++	5	9	6	13	24	50
2	—	—	—	±	+	++	3	4	9	10	25	69
3	—	—	—	—	—	±	3	3	4	3	6	15
4	—	—	—	+	±	+	4	4	5	20	15	42
5	—	—	—	—	—	—	3	5	5	3	6	9
6	—	—	—	±	±	±	3	9	8	12	19	22
7	—	—	—	—	—	—	10	8	10	9	15	9
8	—	—	—	—	—	—	3	9	15	5	15	13
9	—	—	—	—	—	±	4	10	9	8	13	25
10	—	—	—	—	—	±	8	8	8	16	10	16
11	—	—	—	—	—	—	3	4	15	8	8	8
12	—	—	—	—	—	—	4	3	5	2	6	9
13	—	—	—	—	—	—	3	5	10	9	13	15
14	—	—	—	—	—	—	3	9	15	11	13	10
15	—	—	—	—	—	—	7	15	15	6	9	15
16	—	—	—	—	—	—	6	10	10	21	9	9
17	—	—	—	—	—	±	3	4	4	6	6	15
18	—	—	—	±	±	+	3	6	10	10	15	33
19	—	—	—	+	+	++	3	9	6	18	29	91
20	—	—	—	—	—	—	7	7	17	22	10	10
21	—	—	—	—	—	—	3	3	15	12	12	9
22	—	—	—	—	—	—	4	3	5	4	6	10

-34-

-119-

-35-

23	-	-	-	-	-	-	4	3	5	4	9	10
24	-	-	-	-	-	±	4	3	5	10	9	18
25	-	-	-	-	-	-	5	10	13	8	20	13
26	-	-	±	+	±	+	3	9	16	28	69	120
27	-	-	-	-	±	+	5	5	6	5	17	40
28	-	-	-	-	±	-	6	10	15	8	25	8
29	-	-	-	-	±	+	3	9	6	13	22	44
30	-	-	-	-	±	+	4	5	13	6	25	50
31	-	-	-	-	-	-	3	3	3	4	9	6
32	-	-	-	±	+	+	3	9	13	13	30	71
33	-	-	-	±	+	+	3	4	4	15	29	51
34	-	-	-	+	+	+	3	8	3	14	40	95
35	-	-	-	±	+	+	3	8	4	16	20	50
36	-	-	±	±	+	+	3	8	7	24	31	62
37	-	-	-	±	+	+	5	4	10	13	25	65
38	-	-	-	-	±	+	7	10	18	13	25	40
39	-	-	-	±	+	+	9	15	18	19	40	73
40	-	-	-	±	+	+	6	3	8	19	42	59
41	-	-	-	±	±	+	3	10	14	14	14	49
42	-	-	±	-	±	+	7	8	15	8	21	48
43	-	-	-	+	+	+	3	4	3	20	45	98
44	-	-	±	±	+	+	9	15	15	15	25	69
45	-	-	-	-	-	-	3	6	7	9	6	9
46	-	-	±	+	+	+	3	9	15	23	51	110
47	-	-	±	±	±	+	5	8	15	20	15	50

-36-

48	-	-	-	±	±	+	5	8	16	16	19	39
49	-	-	-	-	-	+	9	8	15	14	10	26
50	-	-	±	+	+	+	5	4	18	25	24	29
51	-	-	-	-	±	+	4	6	13	12	21	50
52	-	-	-	±	+	+	5	8	12	15	28	79
53	-	-	±	±	+	+	5	8	15	19	35	85
54	-	-	-	-	-	-	5	8	8	11	9	18
55	-	-	-	±	-	+	4	8	7	15	10	55
56	-	-	±	+	+	+	6	7	16	28	24	60
57	-	-	-	±	±	+	4	5	9	24	51	120
58	-	-	-	-	+	+	5	8	13	12	25	116
59	-	-	±	+	+	+	7	9	15	25	63	161
60	-	-	±	+	+	+	4	4	9	15	45	129
61	-	-	±	+	+	+	4	5	10	23	45	131
62	-	-	-	-	-	-	3	6	3	15	8	9
63	-	-	-	-	±	+	3	3	4	3	18	40
64	-	-	±	+	+	+	3	9	19	31	70	145
65	-	-	±	+	+	+	3	3	16	25	44	121
66	-	-	+	+	+	+	9	8	21	28	46	130
67	-	-	-	±	+	+	6	6	11	19	31	82
無処理	-	+	+	+	+	+	3	11	44	51	161	395

出 願 人 イハラケミカル工業株式会社

-37-

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☒ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☒ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.